云 南 植 物 研 究 2001，23（3）：397～399
Acta Botanica Yunnanica

毛叶香茶菜中新奇二萜化合物的核磁共振波谱信号的指定

赵清治[2]，张雁冰[2]，寇 娴[2]，林隆泽[3]，孙汉董[1*]
（1 中国科学院昆明植物研究所植物化学研究室，云南 昆明 650204；2 河南医科大学有机化学教研室，河南 郑州 450052；3 伊利诺斯大学芝加哥药学院，芝加哥，伊利诺斯 60612，美国）

The Assignments of NMR Data of Rabdoepigibberellolide, A Novel Diterpenoid from *Isodon japonica*

ZHAO Qing-Zhi[2], ZHANG Yan-Bing[2], KOU Xian[2], LIN Long-Ze[3], SUN Han-Dong[1*]
(1 *Laboratory of Phytochemistry*, *Kunming Institute of Botany*, *Chinese Academy of Science*, Kunming 650204, China;
2 *Organic Chemistry Department of Henan Medical University*, Zhengzhou 450052, China;
3 *College of Pharmacy*, *University of Illinois at Chicago*, Chicago, Illinois 60612, USA)

Key words: *Isodon japonica*; Labiatae; NMR data; Diterpenoid; Rabdoepigibberellolide
关键词：毛叶香茶菜；唇形科；核磁共振波谱数据；二萜化合物；Rabdoepigibberellolide
中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253-2700(2001)03-0397-03

Rabdoepigibberellolide 是日本学者越智雅光（Ochi 等，1982）从日本产四国香茶菜〔*Isodon shikokiana*（Makino）Hara〕中首次分离得到的、也是迄今为止从香茶菜属（*Isodon*）植物中得到的唯一一个具 6-表-对映-赤霉素烷（6-epi-ent-gibberellane）型的新奇二萜化合物，经 NMR 波谱测定和 X-射线衍射分析，其结构如图 1 所示。但基于当时的条件，未能对其 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 的数据进行全指定。我们研究组于 1992 年从河南省新县产毛叶香茶菜〔*Isodon japonica*（Burman f.）Hara〕叶的提取物中，同样得到了该化合物，后经 1D 和 2D NMR 技术仔细测定分析，对 Rabdoepigibberellolide 化合物的 ^{1}H 和 ^{13}C NMR 数据进行了全指定，并借助于分子模型分析程序 PCMODEL 386 V 4.0 和 MNX 能量场最低能量计算得其三维结构，如图 2 所示。由三维结构及 2D NMR 测定分析，A 环和-内酯环呈椅式构象，C 环呈船式构象。

Rabdoepigibberellolide：无色针状结晶（MeOH），$C_{26}H_{34}O_9$，mp 245～247 ℃；$[\alpha]_D$ -93°（c 0.34，$CHCl_3$）；UV（MeOH）λ_{max} 238（log ε 4.67）nm；IR（KBr）λ_{max} cm^{-1}：3496，1740，1730，1725，1660，1370，1248，1233，1195，1182，1030；EIMS m/z（rel. int. %）：490 $[M]^+$（18），472（4），448（92），430（13），412（8），388（100），370（15），360（10），346（79），328

* 通讯联系人
收稿日期：2001-06-07
作者简介：赵清治（1938-），男，河南人，教授，主要从事植物有机化学的教学和研究工作。

(62)，310 (22)，300 (28)，283 (52)，269 (42)，255 (25)，121 (45)；^{1}H 和 ^{13}C NMR 波谱数据见表 1 和表 2。

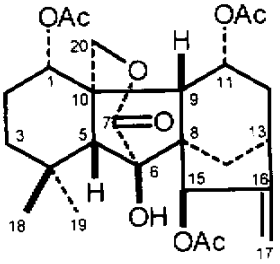

图 1 Structures of Rabdoepigibberdlllolide

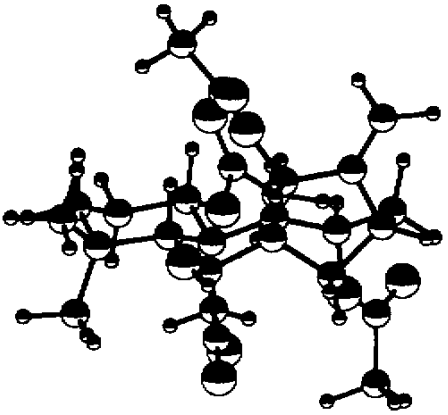

图 2 The Steriostructure of Rabdoepigibberellolide

Table 1 ^{1}H and ^{13}C NMR Data of Rabdoepigibberellolide (1) *

C		H	
1	80.41 (d)	1β	5.09 (dd, 11.5, 5.0)
2	25.25 (t)	2α	1.70 (m)
3	40.52 (t)	2β	1.89 (dddd, 13.5, 5.0, 3.5, 3.5)
4	32.63 (s)	3α	1.39 (ddd, 14.0, 4.0, 3.5)
5	54.88 (d)	3β	1.29 (ddd, 14.0, 10.0, 4.0)
6	79.97 (s)	5β	2.33 (s)
7	170.61 (s)	9β	2.62 (d, 5.5)
8	54.38 (s)	11β	5.53 (t, 5.5)
9	49.14 (d)	12α	2.12 (m, overlap)
10	45.37 (s)	12β	1.66 (m, overlap)
11	68.56 (d)	13α	2.53 (dd, 8.5, 5.0)
12	42.34 (t)	14α	2.09 (d, 12.0)
13	36.78 (d)	14β	1.57 (dd, 12.0, 5.0)
14	27.96 (t)	15α	6.30 (s)
15	77.35 (d)	17a	5.00 (s)
16	155.11 (s)	17b	4.89 (d, 1.5)
17	109.36 (t)	18	1.22 (s)
18	34.69 (q)	19	1.16 (s)
19	21.72 (q)	20a	4.94 (d, 12.5)
20	68.91 (t)	20b	4.74 (d, 12.5)
1α – OCO $\underline{C}H_3$	21.25 (q)	1α – OCO $\underline{CH}_3$	2.18 (s)
1α – O $\underline{C}OCH_3$	170.49 (s)		
11α – OCO $\underline{C}H_3$	21.10 (q)	11α – OCO $\underline{CH}_3$	2.09 (s)
11α – O $\underline{C}OCH_3$	169.85 (s)		
15β – OCO $\underline{C}H_3$	21.60 (q)	15β – OCO $\underline{CH}_3$	2.07 (s)
15β – O $\underline{C}OCH_3$	169.79 (s)		

* 在 GE OMEGA 500 型核磁共振仪上测定，C_5D_5N 为溶剂，TMS 为内标，^{1}H NMR 波谱在 500.1 MHz 下测定；^{13}C NMR 在 125.8 MHz 下测定。

Table 2 The Major Results from the ROESY, FLOCK and Selective INEPT Spectra of Rabdoepigibberellolide (1) *

Proton	ROESY (proton)	FLOCK (= HMBC) (carbon)	Selective INEPT (carbon)
1β	2β, 3β, 5β, 9β	n. o	(2), 9, (10), 20, 1α – OCOCH3
2α	20b, 19	n. o	(1), (3), 4, 10
2β	1β	n. o	(1), (3), 4, 10
3α	18, 19	n. o	1, (2), (4), 5, 18
3β	1β, 5β, 18	(2), 5	1, (2), (4), 5, 18
5β	1β, 3β, 9β, 18	1, (4), (6), 7, 8, (10), 18, 19, 20	1, (4), (6), 7, 8, (10), 18, 19, 20
9β	1β, 5β, 11β, 12β	6, (8), (10), 20	1, (8), (10), 14, 15, 20
11β	9β, 12α, 12β	n. o	8, (9), 13, 11α – O $\underline{CO}CH_3$
12α	11β	9, (11), 16	9, (11), (13), 16
12β	9β, 11β, 13α	n. o	(13), 14, 16
13α	12β, 14β, 17b	11	8, 11, (12), 15, (16), 17
14α	20a	6, (8), 12, 16	6, (8), 15, 16
14β	13α, 15β	12	6, (8), 9, 12, (13), 15
15α	14β, 17a	(8), 9, (16), 17, 15β – $\underline{CO}CH_3$	6, (8), 9, (16), 17, 15β – $\underline{CO}CH_3$
17a	15α, 17b	13, 16	15, (16)
17b	12β, 13β, 17a	13, 15	13, 15, (16)
18	3α, 3β, 5β, 19	3, (4), 5, 19	3, (4), 5, 19
19	2α, 3α, 18, 20b	3, (4), 5, 18	3, (4), 5
20a	14α, 20	5, 7, 9, (10)	5, 7, 9, (10)
20b	2α, 19, 20a	7, 9	5, 7, 9, (10)
1α – OCO $\underline{CH_3}$	n. o	1α – O $\underline{C}OCH_3$	1α – O $\underline{C}OCH_3$
11α – OCO $\underline{CH_3}$	n. o	11α – O $\underline{C}OCH_3$	11α – O $\underline{C}OCH_3$
15β – OCO $\underline{C}H_3$	n. o	15β – O $\underline{C}OCH_3$	15β – O $\underline{C}OCH_3$

*ROESY，FLOCK 和 Selective INEPT 波谱在 GE OMEGA 500 型核磁共振仪上以 C_5D_5N 为溶剂，TMS 为内标，在 500.1/125.8 MHz 下测定；远程偶合常数为 J = 6 Hz。

〔参 考 文 献〕

Ochi M, Hirotsu K, Miura I, *et al*, 1982. Rabdoepigibberellolide, a novel diterpenoid from *Rabdosia shikokiana* (Makino) Hara [J]. *J Chem Soc*, *Chem Commun*, 800—811